

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of :
Kyoung-Mi KIM et al. :
Serial No.: [NEW] : Mail Stop Patent Application
Filed: February 19, 2004 : Attorney Docket No. SEC.1139
For: SILICONE HYPER-BRANCHED POLYMER SURFACTANT, METHOD OF
PREPARING THE SAME AND METHOD OF RINSING USING A RINSING
SOLUTION COMPRISING THE SAME

CLAIM OF PRIORITY

U.S. Patent and Trademark Office
2011 South Clark Place
Customer Window, Mail Stop Patent Application
Crystal Plaza Two, Lobby, Room 1B03
Arlington, VA 22202

Sir:

Applicants, in the above-identified application, hereby claim the priority date under
the International Convention of the following Korean application:

Appln. No. 10-2003-0012825 filed February 28, 2003

as acknowledged in the Declaration of the subject application.

A certified copy of said application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

VOLENTINE FRANCOS, PLLC



Adam C. Volentine
Registration No. 33,289

12200 Sunrise Valley Drive, Suite 150
Reston, Virginia 20191
Tel. (703) 715-0870
Fax. (703) 715-0877

Date: February 19, 2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0012825
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 02월 28일
Date of Application FEB 28, 2003

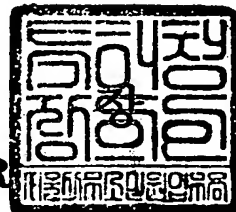
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 03 월 18 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.02.28
【발명의 명칭】	실리콘계 고분기 고분자 계면활성제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 린스용액을 이용한 린스방법
【발명의 영문명칭】	SILICON HYPERBRANCHED POLYMER SURFACTANT, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME AND METHOD OF RINSING USING RINSE SOLUTION COMPRISING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	박영우
【대리인코드】	9-1998-000230-2
【포괄위임등록번호】	1999-030203-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김경미
【성명의 영문표기】	KIM,Kyoung Mi
【주민등록번호】	710616-2177613
【우편번호】	430-823
【주소】	경기도 안양시 만안구 안양5동 467-34
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김재호
【성명의 영문표기】	KIM,Jae Ho
【주민등록번호】	640120-1055323
【우편번호】	449-901
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 고매리 877번지 우남아파트 102-1401
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김영호
【성명의 영문표기】 KIM, Young Ho
【주민등록번호】 660905-1025812
【우편번호】 449-913
【주소】 경기도 용인시 구성면 보정리 진산마을 삼성5차아파트 511-603
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 윤상웅
【성명의 영문표기】 YOON, Sang Woong
【주민등록번호】 680203-1047011
【우편번호】 121-764
【주소】 서울특별시 마포구 대흥동 태영아파트 660 태영아파트 104-2105
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김부득
【성명의 영문표기】 KIM, Boo Deuk
【주민등록번호】 691219-1162312
【우편번호】 442-707
【주소】 경기도 수원시 팔달구 망포동 벽산아파트 102동 1101호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이시용
【성명의 영문표기】 LEE, Shi Youg
【주민등록번호】 700424-1818722
【우편번호】 463-510
【주소】 경기도 성남시 분당구 미금동 까치마을 주공2단지아파트 201-1401
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박영우 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 3 면 3,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 9 항 397,000 원

【합계】 429,000 원

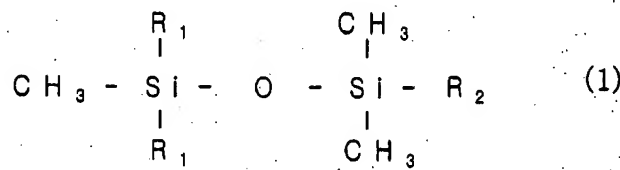
【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

포토리지스트 잔류물을 용이하게 제거할 수 있는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 린스용액을 이용한 린스방법이 개시되어 있다. 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제는 하기식 (1)의 단량체를 중합하여 제조되고 소수성 및 친수성기를 포함한다.



이때, 상기식 (1)에서 R_1 은 비닐기이고, R_2 는 수소기를 의미한다. 이와 같이, 친수성 및 소수성을 갖는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제를 제조하여 제공함으로써 반도체 소자용 린스용액에 사용하여 잔류하는 포토레지스트 잔류물을 용이하게 제거한다.

【대표도】

도 2c

【명세서】

【발명의 명칭】

실리콘계 고분기 고분자 계면활성제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 린스용액을 이용한 린스방법{SILICON HYPERBRANCHED POLYMER SURFACTANT, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME AND METHOD OF RINSING USING RINSE SOLUTION COMPRISING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1a 내지 도 1b는 일반적인 현상공정 및 린스 공정 후의 반도체 소자의 단면도이다.

도 2a 내지 도 2c는 본 발명의 실시예에 의한 포토레지스트 잔류물을 제거하는 개략도이다.

도 3a는 본 발명의 실시예에 의해 제조된 포토레지스트 패턴의 단면도이다.

도 3b는 본 발명의 비교예에 의해 제조된 포토레지스트 패턴의 단면도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

130 : 포토레지스트 패턴 150 : 미용해 잔류물

170 : 재석출물 200 : 친수기

210 : 소수기 220 : 포토레지스트 잔류물

230 : 분리된 포토레지스트 잔류물 240 : 고분기 폴리실록시실란

250 : 기판

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <11> 본 발명은 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제, 이의 제조방법 및 이를 이용한 린스용액에 관한 것으로, 보다 상세하게는 소수성 및 친수성기를 갖는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제, 이의 제조방법 및 이를 이용한 린스용액에 관한 것이다.
- <12> 일반적인 집적회로 제조 공정은 사진 공정(photo-lithography)을 이용함으로써 칩 회로망(chip circuitry) 각 층에 원하는 패턴의 회로를 형성하는 공정이다. 이때, 사진 공정은 광화학적 반응물질인 포토레지스트(photoresist)에 대해 노광(exposure), 현상(develope) 및 식각(etch)의 단위공정을 진행하여 이루어진다.
- <13> 우선, 노광 공정을 진행하여 반도체 기판 상에 형성된 막 상에 도포되어 있는 포토레지스트막에 형성하고자 하는 패턴의 영역을 구분 짓는다. 상기 노광 공정은 원하는 패턴 형태를 담은 포토 마스크(photo-mask)에 빛을 통과시켜 그 형태를 마스크로부터 포토레지스트막으로 옮기는 작업을 일컫는다.
- <14> 상기 노광 공정에 의해 포토 레지스트막은 음성 포토레지스트로 이루어진 경우에는 빛을 받으면 화학결합을 일으켜 거대분자를 이루고, 양성 포토레지스트로 이루어진 경우에는 빛을 받으면 화학결합이 깨어져 단위분자로 분리된다. 따라서, 상기 화학결합에 의해 패턴을 형성하고자 하는 영역이 구분된다.
- <15> 이와 같은 포토레지스트의 특성을 이용하여, 현상 공정을 진행함으로써 포토레지스트를 웨이퍼로부터 선택적으로 제거하여 포토레지스트 패턴을 형성한다.

- <16> 마지막으로, 상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 식각 공정을 진행함으로써 기판 상에 형성된 막을 식각하여 원하는 패턴의 배선을 형성한다.
- <17> 이때, 상기 현상 공정 진행시, 노광에 의해 광반응을 일으킨 영역의 포토 레지스트는 완전히 제거되어야 후속의 식각 공정 진행시, 하부에 패턴이 정확하게 형성된다. 그러나, 상기 광반응한 포토레지스트가 결과물로부터 완벽하게 제거되지 않고 잔류하는 경우가 빈번하게 발생한다. 특히, 반도체 소자가 고집적화되면서 형성되는 패턴의 종횡비(aspect ratio)가 상대적으로 증가하여 상기 잔류물의 제거의 부담은 더욱더 가중되고 있다.
- <18> 일반적으로, 잔류하는 포토레지스트를 제거하기 위해서는 현상 공정 후에 탈이온수(deionized water)로 이루어진 린스(rinse)액을 사용하여 현상액 잔류물 및 포토레지스트 잔류물들을 세정한다. 그러나, 상기 포토레지스트 잔류물은 소수성(hydrophobicity)을 띠는 물질로서 친수성인 린스용액에 의해 용이하게 제거되지 않는다.
- <19> 따라서, 상기 소수성이 강한 잔류물은 린스 공정 후에 진행되는 건조 공정 중에 패턴 사이에 다시 부착되어 불순물을 형성할 수 있다.
- <20> 도 1a 내지 도 1b는 일반적인 현상공정 및 린스 공정 후의 반도체 소자의 단면도이다.
- <21> 도 1a를 참조하면, 현상 공정 후에, 포토레지스트 패턴(130)을 형성하기 위한 노광 영역 및 비노광영역의 표면 및 상기 노광영역 및 비노광영역의 경계영역인 포토레지스트 패턴의 측면에 현상액에 의한 미용해 잔류물(150)이 발생할 수 있다.

<22> 도 1b를 참조하면, 상기 미용해 잔류물(150)은 린스 공정 중에 탈이온수에 의한 pH 변화로 의해 재석출된다. 따라서, 재석출물(170)은 린스 공정에 의해 제거되지 못하고, 포토레지스트 표면에 흡착되어 잔류함으로서 불순물로 작용하게 된다.

<23> 예컨대, 반도체 기판에 도포된 포토레지스트 잔류물의 린스도중 테일링(tailing)이라 불리는 부분용해된 포토레지스트의 흐름현상이 나타날 수 있다. 반면, 포토 레지스트에 대해 용해도가 높은 세정액을 상용하는 경우에는 용해속도가 너무 높아, 도포된 포토레지스트의 린스 도중 포토레지스트 어택(photoresist attack)이라 불리는 포토레지스트의 침식부분이 발생할 수 있다. 상기 테일링 또는 포토레지스트 어택 등은 모두 반도체 장치의 수율을 저하시킬 수 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<24> 따라서, 본 발명의 제1 목적은 소수성 포토레지스트 잔류물을 용이하게 제거할 수 있는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제를 제공하는 것이다.

<25> 본 발명의 제2 목적은 소수성 실록산을 주골격으로 하는 고분자의 말단을 친수성의 카르복시기로 치환함으로서 용이하게 포토레지스트 잔류물을 제거할 수 있는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제의 제조방법을 제공하는 것이다.

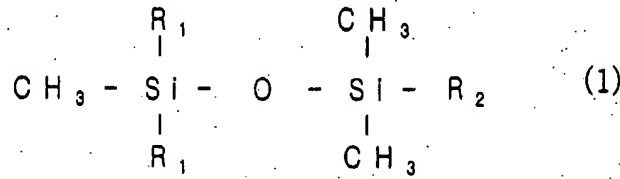
<26> 본 발명의 제3 목적은 포토레지스트 잔류물을 용이하게 제거할 수 있는 반도체 소자용 린스용액을 제공하는 것이다.

<27> 본 발명의 제4 목적은 포토레지스트 잔류물을 용이하게 제거할 수 있는 반도체 소자의 린스방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<28> 상기 제1 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 하기식 (1)의 단량체를 중합하여 제조되고 소수성 및 친수성기를 포함하는 실리콘계 고분자 고분자 계면활성제를 제공한다.

<29>

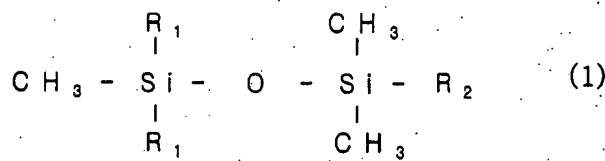


<30> 이때, 상기식 (1)에서 R₁은 비닐기이고, R₂는 수소기를 의미한다.

<31> 상기 제2 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 디메틸클로로실란을 가수분해하여 디메틸실란올을 합성한다.

<32> 상기 디메틸실란올을 디비닐메틸클로로실란과 반응시켜 하기식 (1)의 단량체인 메틸디비닐실록시디메틸실란을 합성한다.

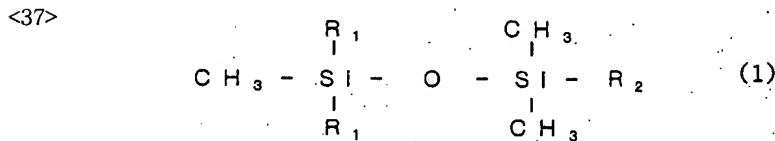
<33>



<34> 이때, 상기식 (1)에서 R₁은 비닐기이고, R₂는 수소기이다.

<35> 상기 단량체를 중합하여 고분자 폴리실록시실란을 제조함으로써 실리콘계 고분자 고분자 계면활성제의 제조방법을 제공한다.

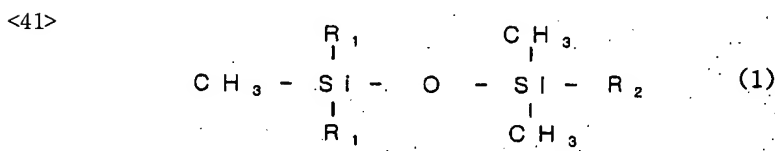
<36> 상기 제3 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 하기식 (1)의 단량체를 중합하여 이루어진 말단이 카르복시기로 치환된 실록산을 주 골격으로 하는 실리콘계 고분자 고분자 계면활성제 및 탈이온수로 이루어진 반도체 소자용 린스용액을 제공한다.



<38> 이때, 상기식 (1)에서 R1은 비닐기이고, R2는 수소기이다.

<39> 상기 제4 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 일부 광반응된 포토레지스트막을 현상하여 선택적으로 포토레지스트막의 일부 영역을 제거함으로써 반도체 기판 상에 포토레지스트 패턴을 형성한다.

<40> 상기 포토레지스트 패턴 및 반도체 기판 상에 하기식 (1)의 단량체를 중합하여 이루어진 말단이 카르복시기로 치환된 실록산을 주 골격으로 하는 실리콘계 고분자 고분자 계면활성제 및 탈이온수로 이루어진 용액을 제공한다.



<42> 이때, 상기식 (1)에서 R1은 비닐기이고, R2는 수소기이다.

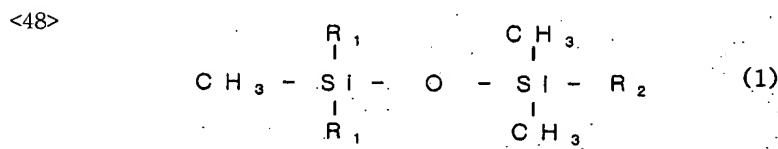
<43> 상기 카르복시기 및 실록산을 갖는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제를 이용하여 상기 반도체 기판 및 포토레지스트 패턴에 잔류하는 현상액 및 포토레지스트 잔류물을 상기 반도체 기판 및 포토레지스트 패턴으로부터 이탈시킨다.

<44> 상기 이탈된 현상액 및 포토레지스트 잔류물을 제거함으로써 반도체 소자의 린스방법을 제공한다.

<45> 이와 같이, 친수성 및 소수성을 갖는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제를 제조하여 제공함으로써 반도체 소자용 린스용액에 사용하여 잔류하는 포토레지스트 잔류물을 용이하게 제거한다.

<46> 이하, 본 발명을 상세하게 설명하고자 한다.

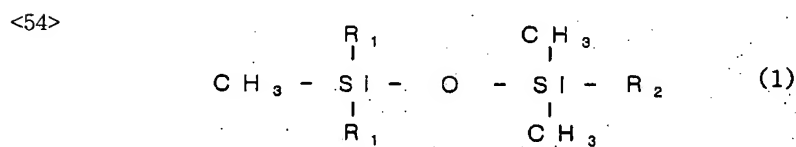
<47> 본 발명은 하기식 (1)의 단량체를 중합하여 이루어진 소수기(hydrophobic group) 및 친수기(hydrophilic group)를 갖는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제를 제공한다.



<49> 이때, 상기식 (1)의 R1은 비닐기이고, R2는 수소기이다. 상기 중합하여 제조된 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제는 말단이 카르복시기(carboxyl group, -COOH)로 치환된 실록산(siloxane, Si-O)을 주 골격으로 한다.

<50> 이하, 상기 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제(hyperbranched polymer surfactant)의 합성방법을 상세히 설명하고자 한다.

- <51> 개시제로서 디메틸클로로실란(di-methyl chlorosilane)을 제공하여 가수분해(hydrolysis)함으로서 디메틸실란올(di-methyl silanol)을 제조한다.
- <52> 상기 디메틸실란올을 제조하기 위해서, 우선, THF(Tetrahydrofuran) 용매가 담긴 용기에 상기 디메틸클로로실란을 교반하며 용해시켜 혼합용액을 제조한다. 상기 혼합용액에 트리아실 아민(triethyl amine)을 용해시키고, 탈이온수(deionized water)를 적하한다. 이때, 상기 일련의 제조과정은 적정 온도를 유지하기 위해 얼음 배스(ice bath) 내에서 이루어진다.
- <53> 이와 같이 제조한 상기 디메틸실란올 및 디비닐메틸클로로실란(divinyl methyl chlorosilane)을 1:1의 몰비로 THF 용매에 동시에 적하하여 반응시킴으로서 AB₂ 형의 단량체(monomer)인 하기식 (1)의 메틸디비닐실록시디메틸실란(methyl divinyl siloxy dimethyl silane)을 합성한다.



- <55> 이때, 상기식 (1)의 R₁은 비닐기이고, R₂는 수소기이다. 상기 R₁ 및 R₂는 반응기로서 작용한다. 상기 일련의 제조과정은 적정 반응 온도를 유지하기 위해 얼음 배스 내에서 이루어진다.
- <56> 상기 단량체는 백금 촉매를 이용하여 하이드로 실릴레이션(hydrosilylation)법에 의해 중합된다. 이때, 중합반응은 실온(약 25℃)의 THF 용매 내에서 약 30분간 교반하며 진행된다.

- <57> 상기 하이드로 실릴레이션법에 의해 약 30분간 중합된 중합체에 $\text{HBr}_2 \cdot \text{SCH}_3$ 를 제공하고, 탈이온수를 제공한 후, CrO_3 , AcOH 및 탈이온수를 연속적으로 제공하여 상기 중합체 말단을 카르복시기(carboxyl group)로 치환한다. 상기 일련의 과정은 하나의 용기에서 일정 시간 교반하면서 차례로 진행된다. 따라서, 말단에 카르복시기를 갖고 실록산을 주 골격(backbone)으로 갖는 고분기 폴리실록시실란(hyperbranch polysiloxysilane)이 제조된다.
- <58> 상기 고분기 폴리실록시실란을 계면활성제(surfactat)로 이용하여 린스(rinse)용액을 제조하였다. 상기 린스용액은 상기 고분기 폴리실록시실란으로 이루어진 계면활성제에 탈이온수를 혼합하여 이루어진다.
- <59> 상기 린스용액은 반도체 소자의 공정에서 린스공정에 사용된다.
- <60> 이하, 본 발명의 시료를 제작하기 위한 반도체 소자의 패턴 형성방법을 설명한다.
- <61> 반도체 기판 상에 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트막을 형성한다. 이때, 상기 포토레지스트막 하부에는 부가적으로 절연막 또는 도전막을 더 구비할 수 있다.
- <62> 상기 포토레지스트막에 노광 공정을 진행하여 상기 포토레지스트막에 형성하고자 하는 패턴의 영역을 구분 짓는다. 즉, 상기 노광에 의해 선택적으로 상기 포토레지스트막의 일부 영역의 포토레지스트를 광반응시킨다.
- <63> 상기 일부 광반응된 포토레지스트막을 현상함으로서 일부 포토레지스트막을 반도체 기판으로부터 선택적으로 제거하여 포토레지스트 패턴을 형성한다.
- <64> 상기 현상을 진행한 후, 상기 포토레지스트 패턴에 대해 린스 공정을 진행하여 잔류하는 현상액 및 포토레지스트 잔류물을 제거한다.

- <65> 상기 린스 공정을 진행하기 위해, 상기 포토레지스트 패턴이 형성된 시료 상에 상기 린스용액을 제공한다. 상기 린스용액에 포함되어 있는 계면활성제인 고분기 폴리실록시실란을 이용하여 상기 반도체 기판 및 포토레지스트 패턴에 잔류하는 현상액 및 포토레지스트 잔류물을 상기 반도체 기판 및 포토레지스트 패턴으로부터 이탈시킨다.
- <66> 도 2a 내지 도 2c는 본 발명의 실시예에 의한 포토레지스트 잔류물을 제거하는 개략도이다.
- <67> 도 2a를 참조하면, 상기 고분기 폴리실록시실란(240)의 카르복시기는 친수기(hydrophilic group)(200)이며, 실록산은 소수기(hydrophobic group)(210)이다. 즉, 상기 고분기 폴리실록시실란(240)은 한 분자내에 친수성(hydrophilic property)과 소수성(hydrophobic property)의 2가지의 상반되는 성질을 갖는다.
- <68> 따라서, 친수성인 탈이온수에 잘 용해 될 뿐만 아니라, 소수성을 띄고 있는 포토레지스트 잔류물(220)에 잘 침투하여 흡착된다.
- <69> 도 2b를 참조하면, 상기 고분기 폴리실록시실란(240)은 서로 다른 두가지 성질의 용매 모두에 대해 친용매성을 갖고 있으므로 상기 탈이온수 내에 용해된 채로, 상기 포토레지스트 잔류물(220)의 표면에 잘 흡착하여 계면의 자유 에너지를 현저하게 저하시킬 수 있다. 따라서, 상기 포토레지스트 잔류물을 반도체 기판으로부터 분리시켜 분리된 포토레지스트 잔류물(230)을 탈이온수 내로 이탈시킬 수 있다.
- <70> 도 2c를 참조하면, 상기 고분기 폴리실록시실란은 친수성 및 소수성을 동시에 갖고 있다. 따라서, 상기 고분기 폴리실록시실란은 상기 분리된 포토레지스트 잔류물(230)을

둘러싼 채 탈이온수 내로 분산시킨다. 즉, 상기 분리된 포토레지스트 잔류물이 상기 반도체 기판에 재흡착되는 것을 방지할 수 있다.

<71> 일반적으로, 탄화수소계 또는 알코올계의 용매가 인화성 및 폭발성이 있는 것에 비하여, 실리콘계 계면 활성제는 열에 안정하고, 침투력이 우수한 것으로 알려져 있다. 또한, 독성이 적으며 무엇보다 소수성 불순물에 대한 세정력이 강한 것으로 알려져 있다.

<72> 따라서, 말단을 카르복시기로 치환시킨 실리콘계 고분자 계면활성제를 사용함으로써 탈이온수에 용해한 채로, 용이하게 포토레지스트 잔류물을 반도체 기판으로부터 이탈시킬 수 있다.

<73> 이와 같이, 이탈된 현상액 및 포토레지스트 잔류물을 제거한다.

<74> 실시예

<75> 반도체 기판 상에 약 400nm의 포토레지스트막을 형성하였다. 상기 포토레지스트막에 대해 약 110nm의 선폭 및 약 110nm의 간격을 갖는 포토 마스크를 이용하여 노광하였다. 상기 노광된 포토레지스트막에 현상공정을 진행하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 상기 포토레지스트 패턴이 형성된 반도체 소자의 시료를 제공하였다. 상기 시료 상에 고분자 폴리실록시실란 및 탈이온수로 이루어진 린스 용액을 제공하여 상기 반도체 기판 및 포토레지스트 패턴에 잔류하는 현상액 및 포토레지스트 잔류물을 제거하였다. 상기 린스된 시료를 건조시켰다.

<76> 비교예

<77> 반도체 기판 상에 약 400nm의 포토레지스트막을 형성하였다. 상기 포토레지스트막에 대해 약 110nm의 선폭 및 약 110nm의 간격을 갖는 포토 마스크를 이용하여 노광하였

다. 상기 노광된 포토레지스트막에 현상공정을 진행하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 상기 포토레지스트 패턴이 형성된 반도체 소자의 시료를 제공하였다. 상기 시료 상에 탈이온수로 이루어진 린스 용액을 제공하여 상기 반도체 기판 및 포토레지스트 패턴에 잔류하는 현상액 및 포토레지스트 잔류물을 제거하였다. 상기 린스된 시료를 건조시켰다.

<78> 린스용액에 따른 포토레지스트 잔류물 제거시험

<79> 상기 실시예 및 비교예에 의해 린스공정을 거친 반도체 소자의 시료를 단면촬영에 의해 분석하였다. 린스용액을 제외한 모든 공정은 동일하게 진행되었다.

<80> 【표 1】

	상부CD(nm)	하부CD(nm)	기판 접촉CD(nm)	경사도(°)	손실정도(%)
실시예	116	134	144	87.7	1.7
비교예	151	182	234	86	1.6

<81> 표 1을 참조하면, 상기 실시예 및 비교예에서, 포토레지스트 패턴의 손실되는 정도는 전체 높이에 대해 약 1.6 내지 1.7% 였다. 따라서, 상기 실시예 및 비교예는 모두 노광되지 않은 포토레지스트 패턴에 대해서는 손상을 주지 않는 것으로 나타났다.

<82> 도 3a는 본 발명의 실시예에 의해 제조된 포토레지스트 패턴의 단면도이다.

<83> 표 1 및 도 3a를 참조하면, 형성된 제1 포토레지스트 패턴(310)은 약 116nm의 상부 임계치수(Critical Dimension;CD)를 갖고, 약 134nm의 하부 임계치수를 갖는 것으로 나타났다. 또한, 상기 제1 포토레지스트 패턴(310) 및 반도체 기판의 경계면에서의 임계치

수는 약 144nm 로 나타났다. 따라서, 상기 제1 포토레지스트 패턴(310)의 측면이 이루고 있는 각도는 약 87.7°를 나타내었다.

<84> 도 3b는 본 발명의 비교예에 의해 제조된 포토레지스트 패턴의 단면도이다.

<85> 도 3b를 참조하면, 형성된 제2 포토레지스트 패턴(320)의 상부 임계치수는 약 151nm 이며, 상기 제2 포토레지스트 패턴(320)의 하부 임계치수는 약 182nm 로 나타났다. 또한, 상기 제2 포토레지스트 패턴(320) 및 반도체 기판의 경계면에서의 상기 제2 포토레지스트 패턴(320)의 임계치수는 약 234nm 였다. 따라서, 상기 제2 포토레지스트 패턴(320)의 측면이 이루고 있는 각도는 약 86°를 나타내었다.

<86> 상기 실시예의 포토레지스트 패턴의 상부 임계치수 보다 상기 비교예에 의해 형성된 포토레지스트 패턴의 상부 임계치수는 약 30% 이상 크게 나타났으며, 하부 임계치수의 경우에는 약 35% 이상 크게 나타났다. 또한, 상기 포토레지스트 패턴이 기판과 맞닿는 부분의 임계치수는 약 62.5% 이상으로 나타났다. 즉, 상기 실시예에 의해 린스된 포토레지스트 패턴 보다 상기 비교예에 의해 린스된 포토레지스트 패턴의 폭이 매우 넓게 나타났다. 따라서, 고분기 폴리실록시실란을 포함하는 린스용액의 린스 효과를 확인할 수 있었다.

<87> 상기 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제를 첨가한 린스용액을 사용하는 경우에, 포토레지스트 패턴은 상부에서 임계치수를 증가시키지 않았다.

<88> 반면, 탈이온수만을 포함하는 린스용액을 이용하여 포토레지스트 잔류물의 제거를 시도하는 경우에는, 패턴에 전체적으로 포토레지스트 잔류물이 흡착된 채로 존재하여 포토레지스트 패턴의 임계치수를 증가시키는 결과를 초래하였다.

<89> 따라서, 상기 패턴 사이에 존재하는 포토레지스트 잔류물로 인해, 상기 비교예의 측면 각도는 상기 실시예의 측면 각도보다 약 1.7° 작게 나타났다. 즉, 포토레지스트 패턴의 슬로프가 완만해질 뿐만 아니라, 잔류물에 의해 포토레지스트 패턴의 폭이 증가하여 안정적인 패턴간격을 확보할 수 없었다. 따라서, 상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 하부에 형성된 막을 패터닝할 때, 원하는 선폭의 패턴을 형성할 수 없을 뿐만 아니라, 상기 잔류물이 후속 식각에 불순물로 작용하여 식각 공정의 신뢰성을 저하시킬 수 있다.

【발명의 효과】

<90> 상술한 바와 같이 본 발명에 의하면, 실록산을 주 골격으로하는 AB_2 형의 단량체를 중합하여 말단을 카르복시기로 치환함으로서 소수기 및 친수기를 갖는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제를 제조한다.

<91> 이와 같이, 소수성을 갖는 있는 고분자의 말단에 친수성을 갖는 그룹으로 치환함으로써, 친수성 및 소수성을 모두 갖는 고분자를 제조할 수 있다.

<92> 상기 고분기 고분자는 중합 방법도 간단하며 브랜치(branch) 및 말단(Terminal group)이 많다는 구조적인 특성이 있으므로, 일반 선형 고분자와는 달리 한 분자내에 포함 할 수 있는 친수기 및 친유기의 수가 극적으로 증가하여, 계면활성제로서의 역할을 효과적으로 수행할 수 있다.

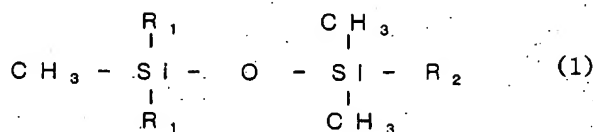
<93> 따라서, 일반적인 린스용액에 상기 계면활성제를 첨가하여 현상공정으로 인해 용해되어 잔류하는 포토레지스트 잔류물을 씻어내어 공정에서 발생할 수 있는 불순물을 효과적으로 제거할 수 있다.

<94> 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기식 (1)의 단량체를 중합하여 제조되고 소수성 및 친수성기를 포함하는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제.



(상기식 (1)에서 R₁은 비닐기이고, R₂는 수소기를 의미한다.)

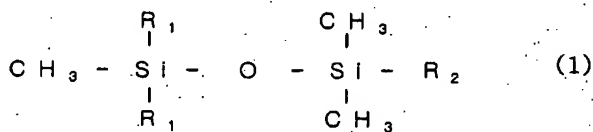
【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 중합하여 제조된 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제는 말단이 카르복시기로 치환된 실록산을 주 골격으로 하는 것을 특징으로 하는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제.

【청구항 3】

디메틸클로로실란을 가수분해하여 디메틸실란올을 합성하는 단계;

상기 디메틸실란올을 디비닐메틸클로로실란과 반응시켜 하기식 (1)의 단량체인 메틸디비닐실록시디메틸실란을 합성하는 단계; 및



(상기식 (1)에서 R1은 비닐기이고, R2는 수소기이다.)

상기 단량체를 중합하여 고분기 폴리실록시실란을 제조하는 단계를 포함하는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제의 제조방법.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 디메틸실란올은 디비닐메틸클로로실란과 1:1의 몰비로 반응하는 것을 특징으로 하는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제의 제조방법.

【청구항 5】

제3항에 있어서, 상기 중합은,

상기 단량체를 촉매를 이용한 하이드로 실리레이션법에 의해 중합하여 고분자를 제조하는 단계; 및

상기 고분자의 말단을 카르복시기로 치환하는 단계를 수행하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제의 제조방법.

【청구항 6】

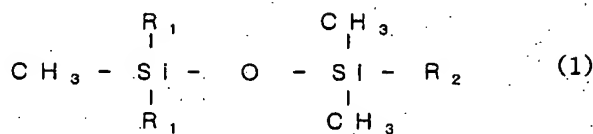
제5항에 있어서, 상기 촉매는 백금인 것을 특징으로 하는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제의 제조방법.

【청구항 7】

제3항에 있어서, 상기 중합은 상기 단량체의 R1 및 R2를 반응기로 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제의 제조방법.

【청구항 8】

하기식 (1)의 단량체를 중합하여 이루어진 말단이 카르복시기로 치환된 실록산을 주 골격으로 하는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제 및 탈이온수로 이루어진 반도체 소자용 린스용액.

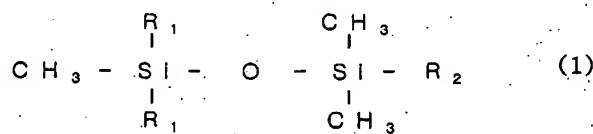


(상기식 (1)에서 R1은 비닐기이고, R2는 수소기이다.)

【청구항 9】

일부 광반응된 포토레지스트막을 현상하여 선택적으로 포토레지스트막의 일부 영역을 제거함으로써 반도체 기판 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트 패턴 및 반도체 기판 상에 하기식 (1)의 단량체를 중합하여 이루어진 말단이 카르복시기로 치환된 실록산을 주 골격으로 하는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제 및 탈이온수로 이루어진 용액을 제공하는 단계;



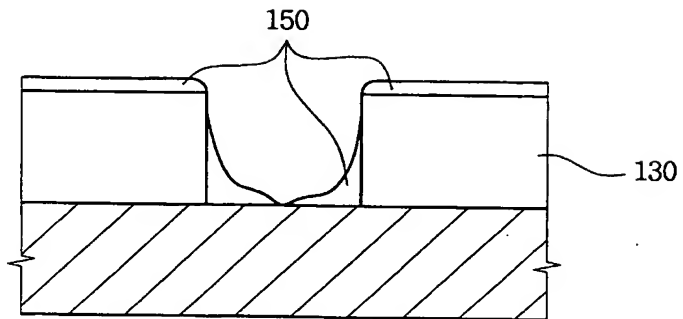
(상기식 (1)에서 R1은 비닐기이고, R2는 수소기이다.)

상기 카르복시기 및 실록산을 갖는 실리콘계 고분기 고분자 계면활성제를 이용하여 상기 반도체 기판 및 포토레지스트 패턴에 잔류하는 현상액 및 포토레지스트 잔류물을 상기 반도체 기판 및 포토레지스트 패턴으로부터 이탈시키는 단계; 및

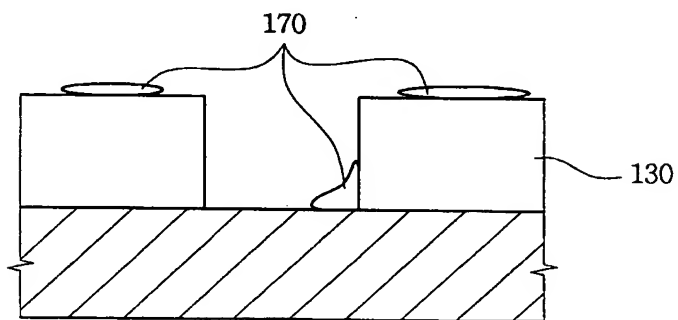
상기 이탈된 현상액 및 포토레지스트 잔류물을 제거하는 단계를 포함하는 반도체 소자의 린스방법.

【도면】

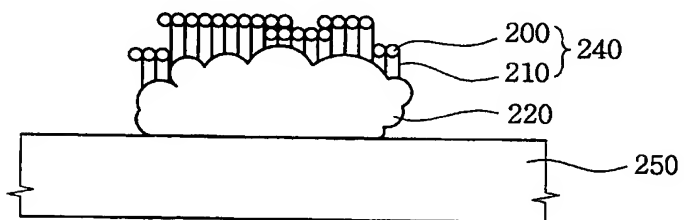
【도 1a】



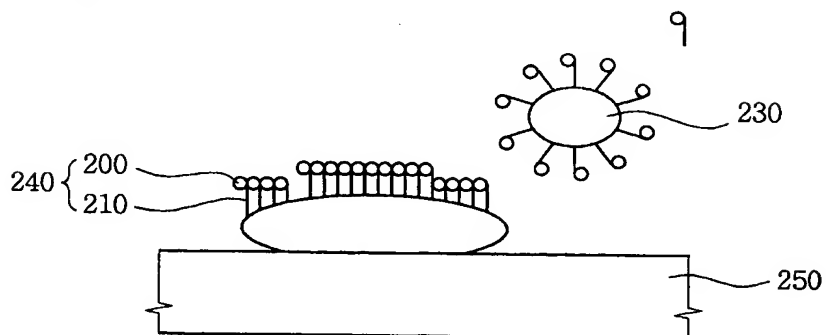
【도 1b】



【도 2a】

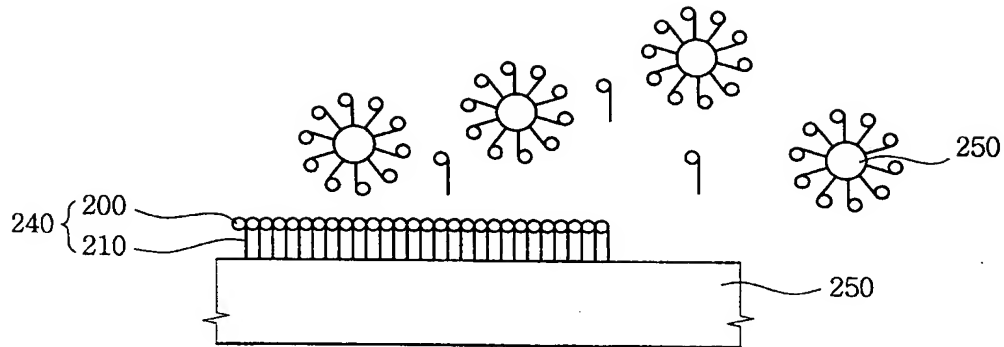


【도 2b】

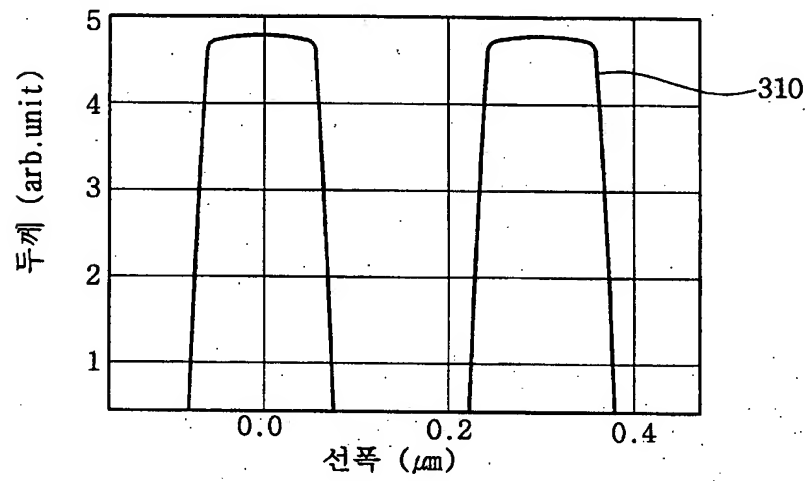




【도 2c】



【도 3a】



【도 3b】

